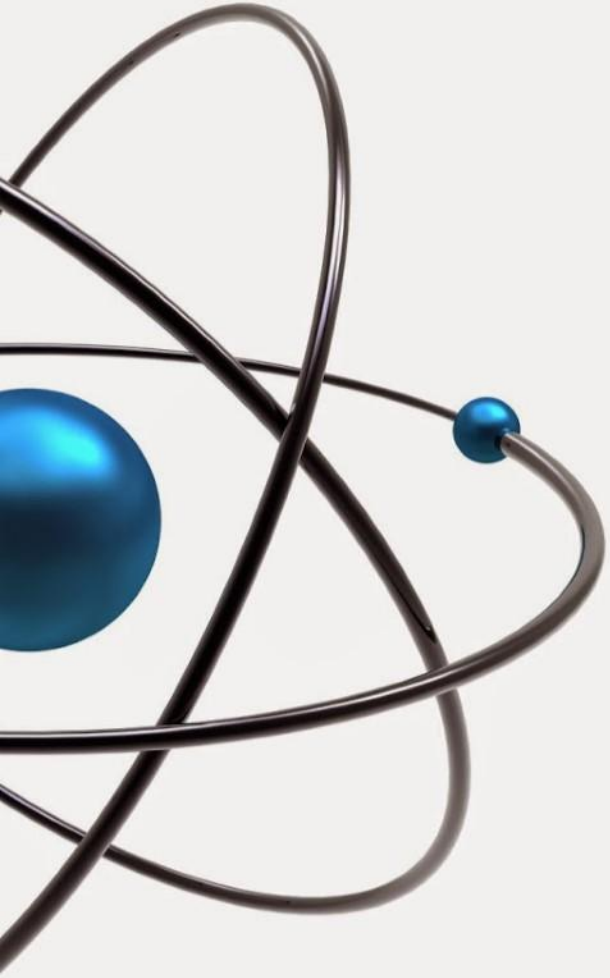


Строение атома

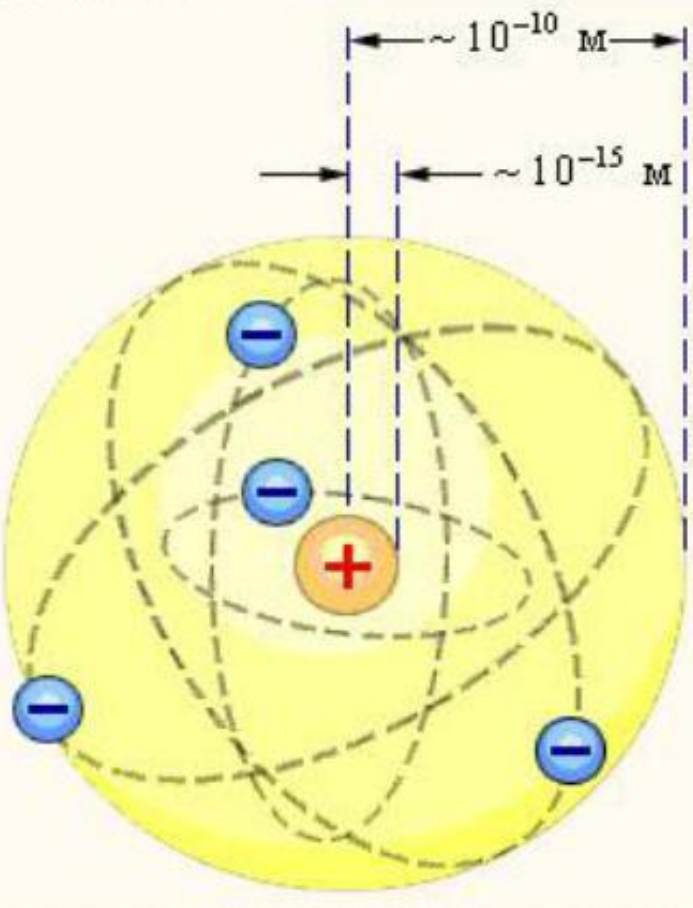
Планетарная модель атома Резерфорда

В центре атома положительно заряженное ядро:

1. Заряд ядра q = Z·e, где Z – порядковый номер элемента в таблице Менделеева, e =1,6 ·10^{-19} Кл – элементарный заряд;
2. Размер ядра 10^{-13}см;
3. Масса ядра фактически равна массе атома

Электроны движутся вокруг ядра по круговым орбитам и эллиптическим орбитам, как планеты вокруг Солнца:

1. Электроны удерживаются на орбите кулоновской силой притяжения к ядру, создающей центростремительное ускорение.
2. Число электронов в атоме равно Z (порядковый номер элемента)
3. Электроны движутся с большой скоростью, образуя электронную оболочку атома.

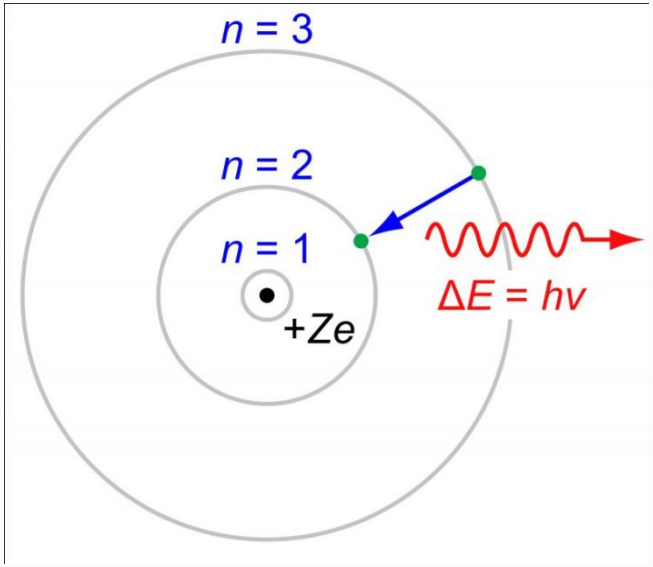


1) В атоме существуют орбиты, двигаясь по которым, электрон не излучает. Они называются стационарными.

2) Излучение или поглощение энергии происходит в результате перехода электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Удаленные от ядра орбиты характеризуются большим запасом энергии. При переходе от низших к высшим орбитам атом переходит в возбужденное состояние. Но в этом состоянии он может находиться недолго. Он излучает энергию и возвращается на исходное основное состояние.

При этом энергия кванта излучения равна: h = En – Ek, где n и k – целые числа.



Бор Нильс (1885 – 1962 гг.)

Луи Де Бройль

В 1924 году французский физик Луи Де Бройль высказал гипотезу о том, что установленный ранее для фотонов корпускулярно-волновой дуализм присущ всем частицам: электронам, протонам, атомам и так далее, причем, количественные соотношения между волновыми и корпускулярными свойствами частиц те же, что и для фотонов.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\upsilon},$$

Принцип неопределённости Гейзенберга

Чем точнее мы знаем координаты частицы, тем менее точно мы можем определить ее импульс и наоборот.

-- Вернет Гейзенберг, 1927

- Электрон в атоме является стоячей волной (его состояние не зависит от времени). Он представляет собой облако определённой формы, в центре которого находится ядро атома. Размеры электронного облака многократно превосходят размеры ядра.

Квантовые числа

- n – главное квантовое число; оно определяет размеры электронного облака и энергию электрона

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

- l – орбитальное квантовое число; оно определяет форму электронного облака, а также энергию

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n\text{-}1)$$

- m_l – магнитное квантовое число; оно характеризует ориентацию электронного облака в пространстве

$$m_l = -l, -(l\text{-}1), \ldots -2, -1, 0, 1, 2, \ldots (l\text{-}1), l$$

Состояние электрона в многоэлектронном атоме

- Чем больше n, тем больше энергия электрона (больше размер электронного облака, меньше прочность связи его с ядром)
- Чем больше l (при одинаковых n), тем больше энергия электрона
- Электрон, кроме электрического заряда, обладает магнитными свойствами, которые характеризуются спиновым квантовым числом m_s, введённым Дираком
- Спиновое квантовое число может принимать только 2 значения: +½ и -½
- Электроны с одинаковыми m_s (с параллельными спинами) отталкиваются, а с противоположными m_s (антипараллельными спинами) – притягиваются

Принцип наименьшей энергии

- Атом стремится к минимуму энергии. Электроны заполняют АО с увеличением энергии (с увеличением значений $n + l$), начиная с $n = 1$
- При одинаковых значениях $n + l$ первыми заполняются АО с меньшим n (правило Клечковского)

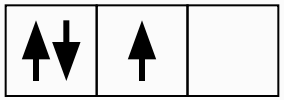
Принцип Паули (принцип запрета)

- В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырёх квантовых чисел n, l, m_l, m_s. Это означает, что любая орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, отличающимися спиновым квантовым числом.
- Орбиталь может :
  - быть вакантной (без электронов)
  - содержать один (неспаренный) электрон
  - содержать два электрона (неподелённую пару электронов)

Правило Хунда

- Модуль суммарного значения спинового квантового числа электронов данной электронной оболочки должен быть максимальным
- **Правило Хунда** определяет порядок заполнения орбиталей с $l > 0$

По правилу Хунда

N 2*p* 

$S = (+½) + (-½) + (+½) = +½$

2*p*

$S = (+½) + (+½) + (+½) = +1½$

Правила заполнения энергетических уровней

Правило Клечковского (1961 г.):

Меньшей энергии электрона отвечает состояние, которое характеризуется меньшей суммой главного и орбитального квантовых чисел.

При равенстве сумм (n+1) электрон заполняет орбиталь с меньшим значением n. Например, на подуровнях 3d, 4p, 5s сумма n и 1 равна 5.

В этом случае происходит сначала заполнение подуровней с меньшими значениями n, т.е. 3d – 4p – 5s и так далее.

Типы химической связи

- Ковалентная:
  - неполярная (образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью);
  - полярная (образуется между атомами с разной электроотрицательностью)
- Ионная
- Металлическая

Основные положения метода ВС

1. Ковалентная связь образуют два электрона с противоположным спинами, принадлежащие двум атомам
2. При образовании связи происходит перекрывание АО и увеличение электронной плотности между ними, что приводит к уменьшению энергии
3. Связь реализуется в направлении наибольшего перекрывания АО

Первое закон термодинамики

Первый закон термодинамика – это закон сохранения энергии, распространенный на тепловые явления. Он показывает, от каких причин зависит изменение внутренней энергии. Этот великий закон прост: $\delta U = A+Q$

Часто вместо работы А внешних тел над системой рассматривают работу А` системы над внешними телами. Учитываю, что А`= -А, первый закон термодинамики в в форме $\delta U = A+Q$ можно переписать так: $Q=\delta U+A`$

Суть первого закона в утверждении: изменение так определенной энергии не зависит от процесса и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Это означает, что внутренняя энергия – однозначная функция состояние системы и в замкнутой системе сохраняется.

Энтальпия – функция состояния

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + pV_2 - U_1 - pV_1 =$$
$$= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) =$$
$$= \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Экзо- и эндотермические процессы

- Эндотермический процесс

$$\Delta H = H_2 - H_1 > 0$$

$$H_2 > H_1$$

- Экзотермический процесс

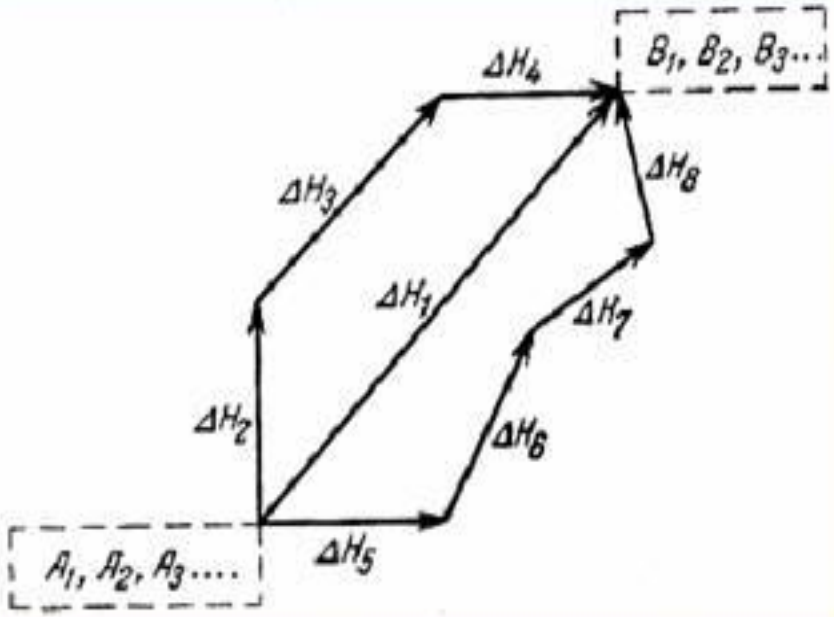
$$\Delta H = H_2 - H_1 < 0$$

$$H_2 < H_1$$

Закон Гесса

Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходного вещества и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Г. И. Гесс (1836 г.) – проф. Горного Института (Петербург)



Следствие: тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения (продуктами), и теплотами образования всех веществ в левой части (реагентами), взятых со стехиометрическими коэффициентами (для теплоты сгорания – наоборот!).

II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Не возможно перевести теплоту от более холодной системы к более горячей при отсутствии других одновременных изменений в обеих системах или окружающих телах.

Не возможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.

Не возможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела более нагретому.

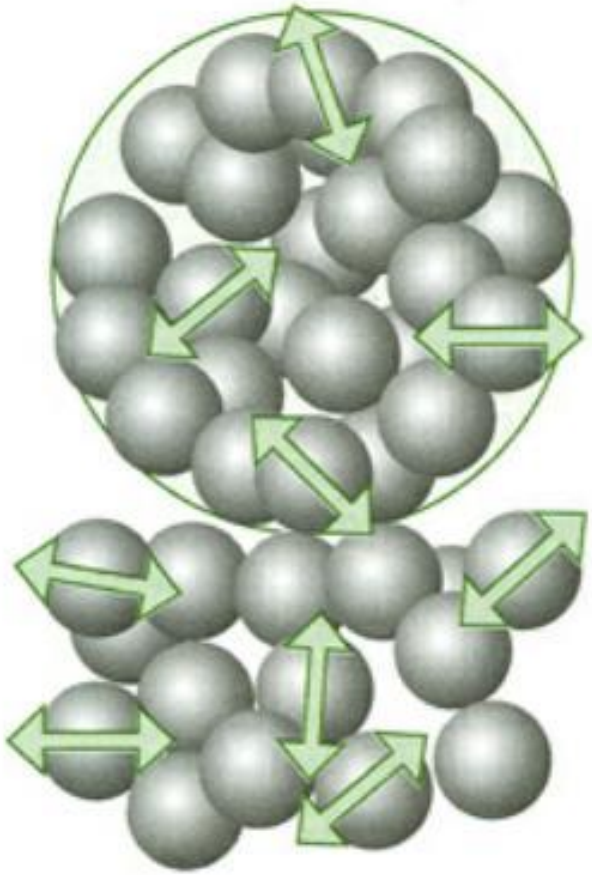
Тепловые процессы необратимы.

Энтропия

Энтропия – это функция беспорядка в системе.

Во втором законе термодинамики энтропия используется для определения самопроизвольных процессов.

Самопроизвольный процесс всегда сопровождается рассеянием энергии в окружающую среду и **повышением энтропии.**



Энергия Гиббса

- Энтропийный и энтальпийный факторы обычно действуют в противоположных направлениях и общее направление реакции определяется влиянием преобладающего фактора.
- В неизолированных системах критерием является ***ΔG –энергия Гиббса***, ее рассчитывают при разных температурах.

Энергия Гиббса (G)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

T – абсолютная температура

ΔH – изменение энтальпии системы

ΔS – изменение энтропии системы

Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в которых энергия Гиббса уменьшается

$\Delta G < 0$

Процессы, при которых $\Delta G > 0$ – **невозможны**.

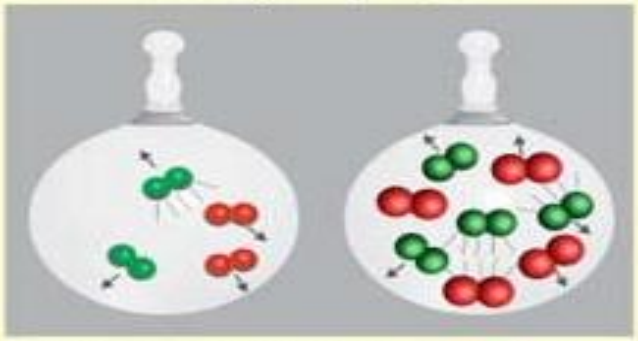
Если $\Delta G = 0$, то есть $\Delta H = T\Delta S$, значит в системе установилось **равновесие**.

Скорость химической реакции

- это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций:

$$V_{гом} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad V_{гетер} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Концентрация



Частота столкновений частиц

Температура

Изменение при нагревании

Площадь соприкосновения реагирующих веществ

Схема действия форсунки для сжигания мазута

Природа реагирующих веществ

Взрыв

Горение

Закон «действующих масс»:

- **Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.**

$$mA + nB = pC + lD$$

$$\upsilon = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k - константа скорости реакции;

e - основание натурального логарифма;

E_a - энергия активации;

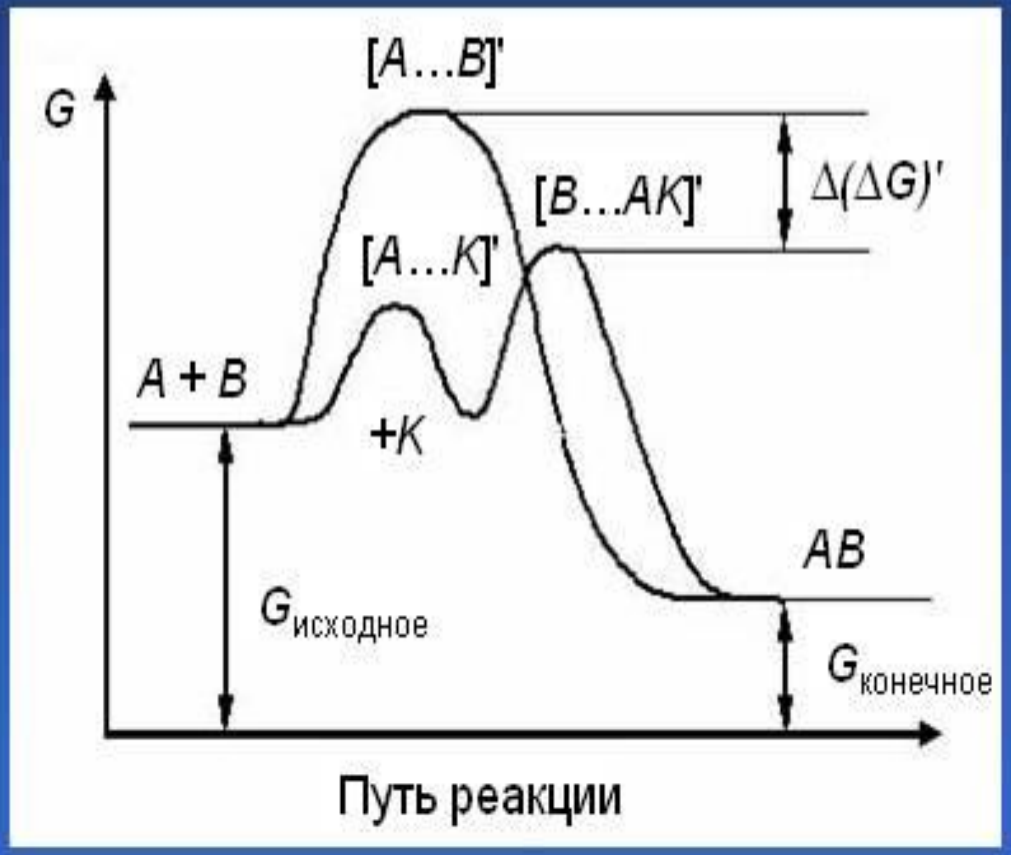
R - универсальная газовая постоянная;

T - температура по шкале Кельвина;

A - коэффициент пропорциональности.

Катализ

Положительный | Отрицательный | Автокатализ

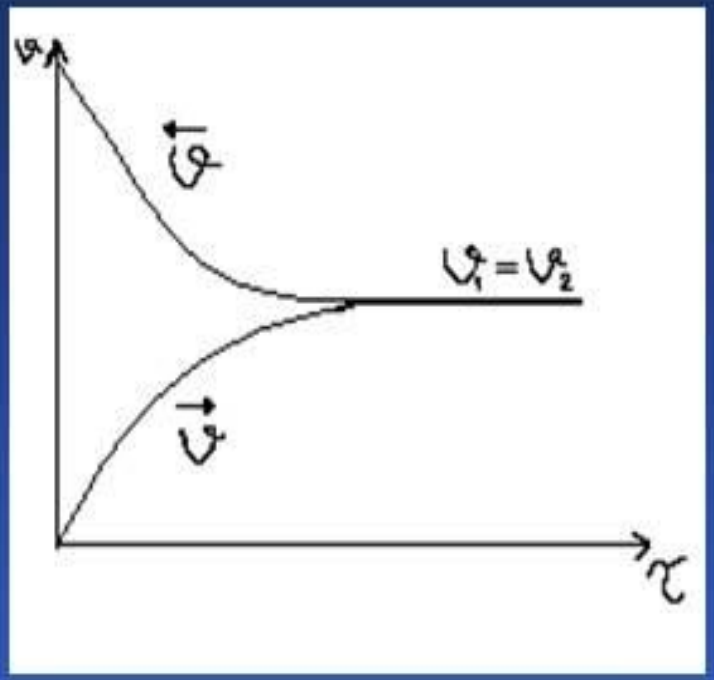


Каталитические яды – вещества, ухудшающие действие катализаторов.

Промоторы – вещества, усиливающие действие катализаторов.

Ингибиторы – вещества, уменьшающие скорость реакции.

Химическое равновесие в гомогенных системах



$$\Delta G^0 = -RT\,lnK_p$$

$$2NO_2 \leftrightarrows N_2O_4$$

$$\overrightarrow{V_1} = \overleftarrow{V_2}$$

$$\overrightarrow{k}[CNO_2]^2 = \overleftarrow{k}[N_2O_4]$$

$$K_p = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}$$

$$K_P = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

Смещение химического равновесия

Анри-Луи Ле-Шателье
(1850–1936)

Принцип Ле-Шателье:
если находящаяся
в химическом равновесии
система подвергается
внешнему воздействию,
то в ней возникают процессы,
стремящиеся ослабить это
воздействие.

Коллигативные свойства

Давление пара над раствором

1 закон

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \text{ или } \frac{\Delta P}{P_0} = X_2$$

Температуры кипения и кристаллизации растворов

$$\Delta t_{кип} = E \cdot C_m$$

$$\Delta t_{крис} = K \cdot C_m$$

2 закон Рауля

E – эбулиоскопическая

K – криоскопическая постоянная растворителя

C_m молярная концентрация растворов

Вант-Гофф Осмотическое

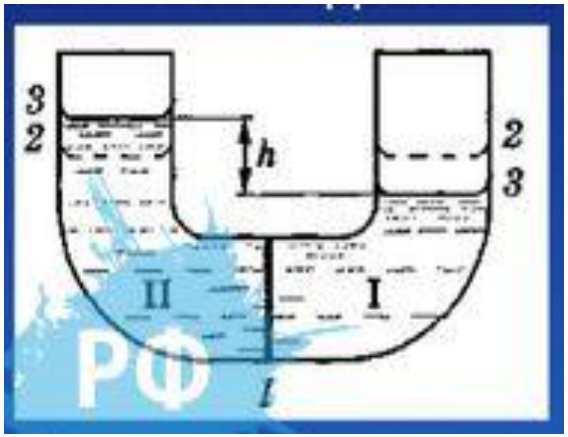


Схема возникновения осмоса:

1 – полупроницаемая перегородка

2 – начальный уровень растворов I и II ($C_{II}>C_I$);

3 – равновесный уровень раст

$$P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T.$$

Теория электролитической диссоциации Аррениуса (1890г.)

Согласно Аррениусу кислотами являются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются ионы водорода (протоны):

$$H_2SO_4 \xrightleftharpoons{H_2O} \boxed{H^{\oplus}} + HSO_4^{\ominus}$$

Основаниями Аррениуса являются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются гидроксид-ионы

$$NaOH \xrightleftharpoons{H_2O} Na^{\oplus} + \boxed{OH^{\ominus}}$$

Сванте-Август Аррениус

19.02.1859 - 1927

За разработку теории электролитической диссоциации Аррениусу была присуждена Нобелевская премия 1903 года

Закон разбавления Освальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_Д}{C_М}}$$

$C_М$ – молярная концентрация электролита
Степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита

Гидролиз по аниону

$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}$

$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$

$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-$

$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$

$[OH^-] > [H^+]$

ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА

Гидролиз по катиону

$AlCl_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3Cl^-$

$Al^{3+} + 3Cl^- + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + 3Cl^- + H^+$

$Al^{3+} + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$

$AlCl_3 + HOH \rightleftarrows Al(OH)Cl_2 + HCl$

$[OH^-] < [H^+]$

КИСЛАЯ СРЕДА

Гидролиз не идет

$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$

$Na^+ + Cl^- + HOH \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + H_2O$

$[OH^-] = [H^+]$

НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА

Шкала значений pH и окраска некоторых индикаторов

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

$[H^+] = [OH^-]$

$[H^+] = 10^{-7}$

КИСЛОТА $[H^+] > [OH^-]$

ОСНОВАНИЕ $[H^+] < [OH^-]$

-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

Увеличение $[H^+]$ — Нейтральная — Увеличение $[OH^-]$

Лакмус

Метилоранж

Фенолфталеин

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$K_д = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

$$[H_2O] \equiv C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55{,}56\ M$$

$$[H^+][OH^-] = K_д \cdot 55{,}56$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \equiv K_w \equiv K_в$$

Ионное произведение воды (константа воды)

$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_в} = 10^{-7}\ M$ нейтр.

$[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}\ M$ щелочная

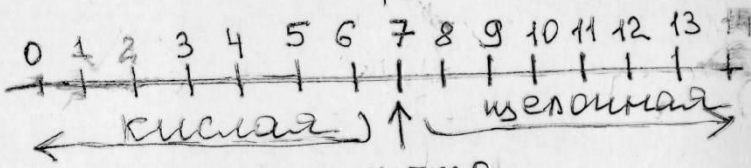
$[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}\ M$ кислая

$pH = -\lg[H^+]$ $\quad$ $pOH = -\lg[OH^-]$

нейтральная $pH = 7$ $\quad$ $pH + pOH = 14$

щелочная $pH > 7$

кислая $pH < 7$



нейтр. среда

pH

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

$$CO_3^{2-} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH} \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \quad pH_1 > 7$$

$$K_{r_1} < 1$$

$$K_{r_1} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} =$$

$$= K_w / K_{g\,HCO_3^-} = K_w / K_{g_2\,H_2CO_3}$$

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \quad pH_2 > 7$$

$$K_{r_2} = K_w / K_{g_1\,H_2CO_3}$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad K_{g_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \quad K_{g_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_{g_1} >> K_{g_2}$$

$$K_{r_1} >> K_{r_2}$$

$$pH_1 > pH_2$$

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows AlOHCl_2 + HCl$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+ \quad pH_1 < 7$$

$$K_{r_1} = K_w / K_{g_3\,Al(OH)_3} < 1$$

$$AlOHCl_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2Cl + HCl$$

$$AlOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+ \quad pH_2 < 7$$

$$K_{r_2} = K_w / K_{g_2\,Al(OH)_3}$$

$$Al(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + HCl$$

$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+ \quad pH_3 < 7$$

$$K_{r_3} = K_w / K_{g_3\,Al(OH)_3}$$

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + OH^- \qquad K_{g_1} = \frac{[Al(OH)_2^+][OH^-]}{}$$

$$Al(OH)_2^+ \rightleftarrows AlOH^{2+} + OH^- \qquad K_{g_2} = \frac{[Al(OH)^{2+}][OH^-]}{[Al(OH)_2^+]}$$

$$Al(OH)^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + OH^- \qquad K_{g_3} = \frac{[Al^{3+}][OH^-]}{[Al(OH)^{2+}]}$$

$$K_{g_1} \gg K_{g_2} \gg K_{g_3}$$

$$K_{r_1} \gg K_{r_2} \gg K_{r_3}$$

$$pH_1 < pH_2 < pH_3$$

Гидролиз и по катиону и по аниону

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + NH_4HS$$

$$NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HS^-$$

pK_a(HS$^-$) = 14.7; pK_b(NH$_3$·H$_2$O) = 4.75

pH > 7

Чем слабее кислота или основание, тем сильнее гидролизуются их соли

Гидролиз и по катиону и по аниону

Необратимый гидролиз – частный случай гидролиза и по катиону и по аниону (наблюдается редко)

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

$$Cr_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Степень гидролиза

$$\alpha_h = \frac{N_h}{N}$$

N_h — число ионов, подвергшихся гидролизу;
N — число ионов, способных к гидролизу
$\alpha_h = 0 \div 1$

В большинстве случаев степень гидролиза мала. Так, при молярной концентрации NH_4Cl 0,01% $\alpha_h < 0{,}01\%$

Константа гидролиза по катиону

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

$$K = \frac{[NH_3 \cdot H_2O][H^+]}{[NH_4^+][H_2O]} \Rightarrow K_h = \frac{[NH_3 \cdot H_2O]K_w}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b(NH_3 \cdot H_2O)}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b(MOH)}$$

Константа гидролиза по аниону

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-][H_2O]} \Rightarrow K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{[H^+]} \cdot \frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a(HCN)}$$

$[H_2O]$ = 55,5 моль/л

$$K_h = \frac{K_w}{K_a(HA)}$$

Константа гидролиза по катиону и аниону

$$NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons \mathbf{NH_3 \cdot H_2O} + \mathbf{HS^-}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a(\mathrm{HA}) \cdot K_b(\mathrm{MOH})}$$

Факторы, влияющие на степень гидролиза соли

- С увеличением K_a (K_b) степень гидролиза соли уменьшается
- С увеличением концентрации соли в растворе степень гидролиза соли уменьшается
- С увеличением температуры степень гидролиза соли увеличивается (увеличивается K_w)

photosinbox.com

Окислительно-восстановительные реакции

- Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции переноса электронов от одних частиц к другим. При этом изменяются степени окисления атомов.
- Окислитель принимает электроны и восстанавливается
- Восстановитель отдаёт электроны и окисляется

Сопряжённые окислители и восстановители

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$$

- Red_1 и Ox_1, Red_2 и Ox_2 – сопряжённые восстановители и и окислители (окислительно-восстановительные пары, восстановленные и окисленные формы веществ)

photosinbox.com

Пример

- $2KMn^{VII}O_4 + 16HCl^{-I} = 2Mn^{II}Cl_2 + 5Cl_2^{0} + 2KCl + 8H_2O$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

окислитель (окисленная форма) — восстановитель (восстановленная форма)

$$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$$

восстановитель (восстановленная форма) — окислитель (окисленная форма)

MnO_4^-/Mn^{2+}

$Cl_2/2Cl^-$

photosinbox.com

Типы ОВР

- Межмолекулярные

$$I_2^0 + 5Cl_2^0 + 6H_2O = 10HCl^{-I} + 2HI^{V}O_3$$

$$8KI^{-I} + 5H_2S^{VI}O_4(\text{конц.}) = 4I_2^0 + H_2S^{-II} + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

- Внутримолекулярные

$$(N^{-III}H_4)_2Cr^{VI}{}_2O_7 = N_2^0 + Cr^{III}{}_2O_3 + 4H_2O \text{ (при нагревании)}$$

- Диспропорционирование

$$6Cl_2^0 + 6Ba(OH)_2 = 5BaCl^{-I}{}_2 + Ba(Cl^{V}O_3)_2 + 6H_2O \text{ (при нагревании)}$$

$$2Na_2S^{0,IV}{}_2O_3 = Na_2S^{-II} + 3Na_2S^{VI}O_4 \text{ (при нагревании)}$$

photosinbox.com

Окислители

- Простые вещества: F_2, O_3
- Вещества с элементами в высших степенях окисления: $HN^{V}O_3$, $H_2S^{VI}O_4$, $KMn^{VII}O_4$, $HCl^{VII}O_4$, $K_2Cr^{VI}O_4$, $K_2Cr^{VI}{}_2O_7$, $K_2Fe^{VI}O_4$, $KBi^{V}O_3$, $Pb^{IV}O_2$, $Sb^{V}{}_2O_5$, $Xe^{VI}F_6$, $Xe^{VI}O_3$

photosinbox.com

Восстановители

- Простые вещества: металлы
- Вещества с атомами в низших степенях окисления: Na_2S^{-II}, Na_2Se^{-II}, KI^{-I}, KBr^{-I}, NaH^{-I}, $B_2H^{-I}_6$, $Si^{-IV}H_4$

Направление ОВР

- ОВР протекает самопроизвольно, если $\Delta_r G < 0$

Для полуреакции

$$n\mathrm{Ox} + z\bar{e} \rightleftharpoons m\mathrm{Red}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -zF\varphi$$

Постоянная Фарадея F = 96425 Кл/моль

Уравнение Нернста

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln\frac{a_{\mathrm{Red}}^{m}}{a_{\mathrm{Ox}}^{n}} = -zF\varphi$$

$$-\frac{\Delta G}{zF} = \varphi = -\frac{\Delta G^{\circ}}{zF} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{Red}}^{m}}{a_{\mathrm{Ox}}^{n}}$$

$$\boxed{\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{n}}{a_{\mathrm{Red}}^{m}}}$$

Самопроизвольное протекание ОВР

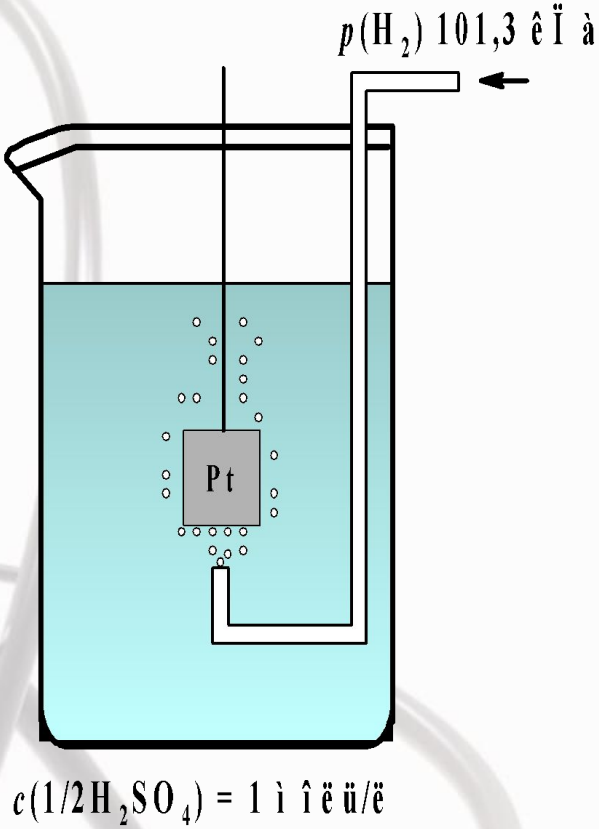
- Для самопроизвольной химической реакции

$$E = \varphi_{\text{восстановление}} - \varphi_{\text{окисление}} > 0$$

- Для предварительной оценки возможности самопроизвольного протекания реакции можно вычислить стандартное напряжение гальванического элемента

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{восстановление}} - \varphi^\circ_{\text{окисление}} > 0$$

Стандартный водородный электрод



$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$$

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2(H^+)}{p(H_2)}$$

При $a(H^+) = 1$ моль/л и $p(H_2) = 1$ ат

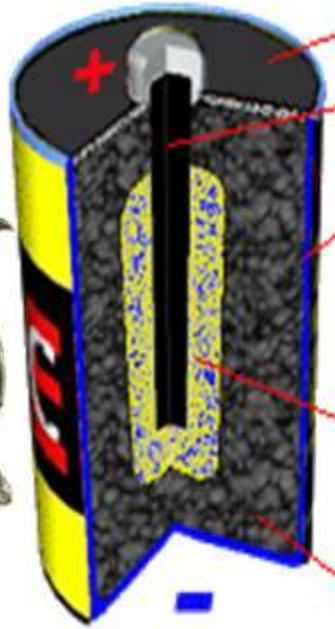
$$\varphi = \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0 \text{ В}$$

photosinbox.com

Гальванические элементы (электрохимические цепи)

- Гальванический элемент – устройство, состоящее из двух соединённых между собой полуэлементов (электродов), на одном из которых происходит процесс окисления, а на другом – восстановления вследствие возникающей между электродами разности потенциалов (напряжения гальванического элемента)
- Электродным потенциалом называется напряжение гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода (φ = 0 В) и данного электрода

Устройство гальванического элемента



смола

угольный стержень

цинковый корпус

полотняный мешо-чек со смесью окси-да марганца с углем

клейстер (раствор муки с нашатырем)

Гальванический элемент- химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается в результате прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакцией.

Аккумулятор.

Аккумулятор - химический источник тока многоразового действия. Если поместить в раствор соли два угольных электрода, то гальванометр не показывает наличие тока. Если же аккумулятор предварительно зарядить, то его можно использовать в качестве самостоятельного источника тока. Существуют различные типы аккумуляторов: кислотные и щелочные. В них заряды разделяются также в результате химических реакций.

Электрические аккумуляторы используются для накопления энергии и автономного питания различных потребителей.

Коррозия металлов

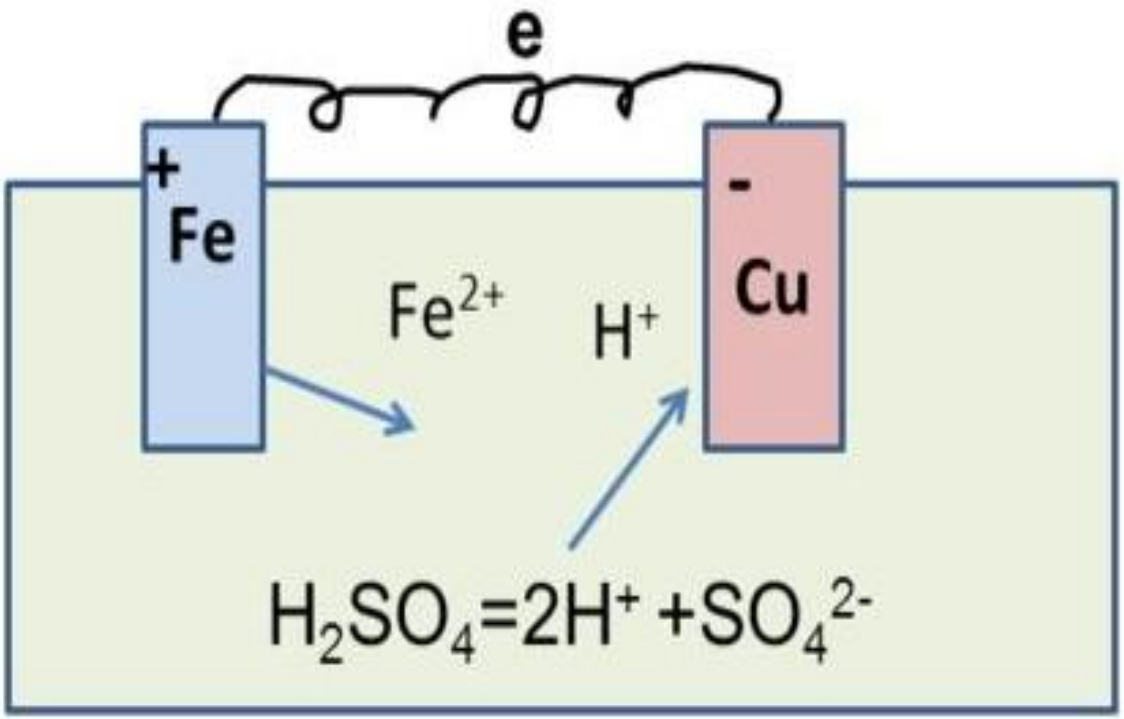
- Разрушение металлов и сплавов под воздействием окружающей среды называется ***коррозией.***
- Коррозия бывает ***химической*** (взаимодействие металлов с сухими газами) и ***электрохимическая*** (все случаи коррозии в присутствии воды или электролита).

Сущность коррозии

- Наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов).
- Из двух металлов корродирует более активный.
- Скорость коррозии тем больше, чем дальше металлы друг от друга в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Электрохимическая коррозия

Разрушение металла в результате контакта двух металлов и появления внутри системы электрического тока



Электрохимическая коррозия

- Процесс происходит при соприкосновении двух металлов или на поверхности металла, содержащего включения.
- Более активный металл (анод) разрушается.
- Скорость коррозии тем больше, чем сильнее отличаются металлы по своей активности (чем дальше друг от друга они расположены в ряду напряжений)

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Применение защитных покрытий	Приготовление сплавов стойких к коррозии	Электрохимические методы защиты	Изменение состава среды
1. Металлические изделия покрывают другими металлами: никилирование, хромирование, оцинковывание, золочение. 2. Металлические изделия покрывают: лаками, красками, эмалями.	Части машин, инструменты и предметы быта изготавливают из нержавеющей стали и других сплавов, стойких к коррозии. 	1. Применение заклепок, изготовленных из более активных металлов. 2. Прикрепление пластинок из более активных металлов, для защиты основного металлического изделия. 3. Нейтрализация тока, возникающего при коррозии, постоянным током, пропускаемым в противоположном направлении.	Добавление ингибиторов.

Химическая коррозия металлов в различных средах

$Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$

$\underset{\text{в-ль}}{Me^0} + \text{ок-ль} \rightarrow Me^{n+}$

$\underset{\text{тв.}}{Me} + O_2 \rightarrow \underset{\text{тв.}}{MeO}$

Me/MeO + ок-ль

ок-ль (р-р электр)

$\underset{\text{осн.}}{MeO}$ $\underset{\text{амф.}}{MeO}$ $\left(\overset{+6,+7}{Me}O \text{ кисл.}\right)$

1) H_2O 2) $KOH + H_2O$

3) $HR + H_2O$ 4) $MeR + H_2$

1) $\underset{\substack{\text{щел,}\\ \text{щел-зем}\\ \text{тв}}}{MeO} + H_2O \rightarrow \underset{\text{р-р}}{MeOH}$

$\underset{\substack{\text{осн}\\ \text{(кроме}\\ \text{щел,}\\ \text{щел-зем)}}}{MeO} + H_2O \not\rightarrow$

амф

2) $\underset{\text{осн.}}{MeO} + KOH + H_2O \not\rightarrow$

$\underset{\substack{\text{амф}\\ \text{тв}}}{MeO} + KOH + H_2O \rightarrow \underset{\text{р-р}}{K[Me(OH)_n]}$

3) $\underset{\text{тв}}{MeO} + HR \rightarrow \underset{\text{р-р}}{MeR} + H_2O$

4) $MeO + \underbrace{MeR + H_2O}_{\text{гидролиз}}$ $\nearrow H^+$ pH<7 ; $\searrow OH^-$ pH>7

$MeO + H^+$; $MeO + OH^-$

Коррозия металлов в нейтральной среде (воде)

1. Разрушение оксидной пленки

$$\underset{\text{щел из-зем}}{MeO} + H_2O \rightarrow MeOH$$

2. Окисление металла

$$\underset{\text{в-ль}}{\overset{0}{Me}} + \underset{\text{ок-ль}}{\overset{+}{H_2O}} \rightarrow \overset{+}{Me}(OH) + H_2\uparrow$$

$$\left|\begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \end{array}\right| \begin{array}{l} \text{ок-е} \\ \text{в-е} \end{array} \quad -0{,}41\,B$$

$$\Delta E^0_{x.p.} = \underset{\text{в-я}}{E^0_{\text{р-ли}}} - \underset{\text{ок-я}}{E^0_{\text{р-ли}}}, \quad \Delta E^0_{x.p} > 0$$

$$\Delta E^0_{x.p.} = -0{,}41 - E^0_{Me^+/Me^0}$$

$$E^0_{Me^+/Me^0} < -0{,}41\,B$$

$$\boxed{Me + H_2O \rightarrow MeOH + H_2\uparrow}$$

$Ca + H_2O \rightarrow$

1) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

2) $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$

$$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}\left|\begin{array}{l} Ca^0 - 2\bar{e} \rightarrow Ca^{2+} \\ 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \end{array}\right| \begin{array}{l} -2{,}87 \\ -0{,}41 \end{array}$$

$$\Delta E^0_{x.p.} = -0{,}41 - (-2{,}87) = 2{,}46\,B$$

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

Коррозия металлов в щелочной среде

1. Разрушение оксидной пленки

$$\underset{\text{амф.}}{MeO} + KOH + H_2O \rightarrow K[Me(OH)_n]$$

2. Окисление металла

$$\underset{\text{амф.}}{Me^0} + KOH \not\rightarrow \quad \Delta E_{x.p.} < 0$$

$$\underset{\text{амф.}}{Me^0} + H_2O \rightarrow \underset{\text{амф.}}{Me(OH)} + H_2\uparrow$$

$$\left| \begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{ок-е} \\ \text{в-е} \end{array} \quad -0{,}83B$$

$$\Delta E^0_{x.p.} = E^0_{\text{р-ли в-я}} - E^0_{\text{р-ли ок-я}}, \quad \Delta E^0_{x.p.} > 0$$

$$\Delta E^0_{x.p.} = -0{,}83 - E^0_{Me^+/Me^0}$$

$$E^0_{Me^+/Me^0} < -0{,}83B$$

3. Растворение амфотерного гидроксида в щелочи

$$\underset{\text{амф.}}{Me(OH)_n} + KOH \rightarrow K[Me(OH)_n]$$

$$\boxed{Me + KOH + H_2O \rightarrow K[Me(OH)_n] + H_2\uparrow}$$

$$Zn + NaOH + H_2O \rightarrow$$

1) $ZnO + H_2O + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

2) $Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2$

$$\left| \begin{array}{l} Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+} \\ 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \end{array} \right| \begin{array}{l} -0{,}76 \\ -0{,}83 \end{array} \quad \Delta E^0_{x.p.} = -0{,}07E$$

3) $Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Коррозия металлов в кислой среде

1. Разрушение оксидной пленки

$$MeO + HR \rightarrow MeR + H_2O$$

2. Окисление металла:

$$HR \rightarrow \overset{+}{H}R \qquad HR \rightarrow HR^-$$

$\overset{+}{H}R$

окислитель за счет H^+

$HCl, HBr, H_2SO_{4р.}$

$$Me + HR \rightarrow MeR + H_2$$

$$E^0_{Me^+/Me^0} < 0{,}0\,B$$

HR^-

окислитель за счет R^-

$H_2SO_{4к}, HNO_3$

$$Me + HR \rightarrow MeR + H_2O + R\ldots$$

Коррозия металлов в соляной кислоте

$$Me + HCl \rightarrow MeCl + H_2\uparrow$$

$$\left|\begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \end{array}\right| \begin{array}{l} \text{ок-е} \\ \text{в-е} \end{array} \quad 0{,}0\,B$$

$$\Delta E^0_{х.р.} = E^0_{р\text{-}ли\ в\text{-}я} - E^0_{р\text{-}ли\ ок\text{-}я}$$

$$\Delta E^0_{х.р.} > 0$$

$$E^0_{х.р.} = 0 - E^0_{Me^+/Me^0}$$

$$E^0_{Me^+/Me^0} < 0{,}0\,B$$

−1,66	$2Al$	$+6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$	$\Delta E^0 = 1{,}66\,B$
−0,44	Fe	$+2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$	$\Delta E^0 = 0{,}44\,B$
−0,04		$+HCl \not\rightarrow FeCl_3 + H_2$	$\Delta E^0 = 0{,}04\,B$
−0,13	Pb	$+2HCl \rightarrow PbCl_2\downarrow + H_2$	$\Delta E^0 = 0{,}13\,B$ солевая пассивац
+0,34	Cu	$+HCl \not\rightarrow CuCl_2 + H_2$	$\Delta E^0 = -0{,}34\,B$

Коррозия металлов в серной кислоте

I. разбавленная $Me + H_2SO_{4р} \rightarrow MeSO_4 + H_2\uparrow$

$$\left| \begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \end{array} \right| \begin{array}{l} ок\text{-}е \\ в\text{-}е \end{array} \quad 0{,}0В$$

$$E^0_{Me^+/Me^0} < 0{,}0В$$

II. концентрированная

$$Me + H_2SO_{4к} \rightarrow MeSO_4 + H_2O + \left\{ \begin{array}{l} SO_2\uparrow \\ S\downarrow \\ H_2S\uparrow \end{array} \right.$$

$$Me(Li - Zn) + H_2SO_{4к} \rightarrow MeSO_4 + H_2O + H_2S$$

$$\left| \begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow H_2S + 4H_2O \end{array} \right| \begin{array}{l} ок\text{-}е \\ в\text{-}е \end{array} \quad +0{,}31$$

$$Me(Cr - Hg) + H_2SO_{4к} \rightarrow MeSO_4 + H_2O + SO_2$$

$$\left| \begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow SO_2 + 2H_2O \end{array} \right| \begin{array}{l} ок\text{-}е \\ в\text{-}е \end{array} \quad +0{,}17В$$

$$Me(Zn, Al, Cr) + H_2SO_{4к} \rightarrow MeSO_4 + H_2O + S$$

$$\left| \begin{array}{l} Me^0 - \bar{e} \rightarrow Me^+ \\ SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} \rightarrow S^0 + 4H_2O \end{array} \right| \begin{array}{l} ок\text{-}е \\ в\text{-}е \end{array} \quad +0{,}36В$$

Оксидная пассивация:

$$\underset{тв}{8Al} + \underset{хол.}{3H_2SO_{4к}} \rightarrow \underset{тв}{4Al_2O_3} + 3H_2S + (H_2O)$$

$$\begin{array}{r|l} 4 & 2Al + 3H_2O - 6\bar{e} \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ \quad -1{,}66 \\ 3 & SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow H_2S + 4H_2O \quad +0{,}31 \end{array}$$

$$8Al + 12H_2O + 3SO_4^{2-} + \underset{6}{\cancel{30H^+}} \rightarrow 4Al_2O_3 + \cancel{24H^+} + 3H_2S + 12H_2O$$

Коррозия металлов в азотной кислоте

$$Me + HNO_3 \rightarrow MeNO_3 + H_2O + N....$$

$$\overset{+}{H}\overset{+5}{N}O_3$$

0,0 +0,8

HNO_3

- разб.
  - Li-Zn → $NH_3\uparrow$ (NH_4NO_3)
  - Cr-Hg → $NO\uparrow$ (N_2, N_2O)
- конц.
  - Li-Zn → $N_2O\uparrow$ (NO, N_2)
  - Cr-Hg → $NO_2\uparrow$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O \qquad +0{,}87$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow NO + 2H_2O \qquad +0{,}96$$

$$2NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \longrightarrow N_2O + 5H_2O \qquad +1{,}12$$

$$NO_3^- + 2H^+ + 1\bar{e} \rightarrow NO_2 + H_2O \qquad +0{,}76$$

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \longrightarrow N_2 + 6H_2O \qquad +1{,}25$$

$$(NO_3^- + 9H^+ + 8\bar{e} \longrightarrow NH_3 + 3H_2O)$$

$$Fe + 4HNO_{3\,р} \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2O + NO$$

$$\left|\begin{array}{l} Fe^0 - 3\bar{e} \rightarrow Fe^{3+} \\ NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow NO + 2H_2O \end{array}\right| \begin{array}{l} -0{,}04 \\ +0{,}96 \end{array}$$

$$Fe + 6HNO_{3\,к} \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + 3H_2O + 3NO_2$$

$$\begin{array}{c} \\ 3 \end{array}\left|\begin{array}{l} Fe^0 - 3\bar{e} \rightarrow Fe^{3+} \\ NO_3^- + 2H^+ + 1\bar{e} \rightarrow NO_2 + H_2O \end{array}\right| \begin{array}{l} -0{,}04 \\ +0{,}76 \end{array}$$

Оксидная пассивация:

$$\underset{тв.}{Fe} + \underset{хол}{HNO_{3\,к}} \rightarrow \underset{тв.}{FeO} + NO_2 + H_2O$$

$$\underset{тв.}{FeO} + \underset{хол.}{HNO_{3\,к.}} \rightarrow \underset{тв.}{Fe_2O_3} + NO_2 + H_2O$$

Коррозия металлов в солевых растворах

<u>Основные причины коррозии металлов в природной воде</u>

В большинстве случаев следует **рассмотреть возможность протекания двух процессов:**

- **окисление металла катионами металлов**, *присутствующих в среде;*
- **окисление металла в среде, которая образуется при гидролизе соли** *(разбавленными кислотами или водными растворами щелочей).*

$Zn + CuCl_2 + H_2O$

1) **Оценим возможность окисления цинка катионами меди Cu^{2+},** т.е возможность протекания реакции:

$Zn + CuCl_2$, р-р= $Cu\downarrow + ZnCl_2$.

Zn–восстановитель, Cu^{2+}-окислитель, $E^o(Zn^{2+}/Zn)$ =-0,76в,$E^o(Cu^{2+}Cu)$ =+0,34в:

ε^o_1 =0,34 -(-0,76)=+1,1в >0. Цинк может окисляться катионами меди Cu^{2+}. В принципе **любой металл может окисляться катионами менее активных металлов, имеющих более положительные значения потенциалов.**

2) Рассмотрим возможность **окисления металла продуктами гидролиза соли, с раствором которой контактирует металл**.

Запишем уравнение гидролиза $CuCl_2$ и определим реакцию среды. Соль гидролизуется по первой ступени по катиону слабого основания:

$\underline{Cu}^{2+} + H^+\underline{OH}^- \leftrightarrow CuOH^+ + H^+$,

$CuCl_2 + H_2O \leftrightarrow CuOHCl$ + **HCl**.

Образующаяся соляная кислота будет окислять цинк:

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$, ε_2^o= 0 –(-0,76)=0,76в.

Вывод: Цинк окисляется катинами Cu^{2+} и HCl, образующейся при гидролизе соли. Поскольку $\varepsilon^o_1 > \varepsilon^o_2$, первый процесс протекает более интенсивно.

$Zn + K_2S + H_2O$

1) $Zn + K_2S \neq$

$E^o_1 = E^o(K^+/K) - E^o(Zn^{2+}/Zn) = -2{,}9 + 0.76 = -2.14в < 0$.

Катионы калия не могут окислять цинк или цинк не может вытеснить калий из раствора соли.

2) Сульфид калия гидролизуется по первой ступени по аниону слабой кислоты, следовательно образуется щелочная среда:

$S^{2-} + H^+OH^- \leftrightarrow HS^- + OH^-$,

$K_2S + H_2O \leftrightarrow KHS +$ **КОН**.

Цинк будет окисляться водой в щелочной среде (лекция8):

$Zn + KOH + H_2O \rightarrow H_2 + K_2[Zn(OH)_4]$ – продукт коррозии цинка.

В общем случае в солевых растворах металлы могут окисляться катионами металлов, входящими в состав солей, и средой, образующейся при их гидролизе (разбавленными кислотами или водными растворами щелочей). В природной воде, содержится важный окислитель – O_2. При очень низкой концентрации солей главным окислителем может стать O_2 или H^+, а не Me^{n+}.